

17.01.03

10/500178

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 25 JUN 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年12月25日

出願番号

Application Number:

特願2002-373798

[ST.10/C]:

[JP2002-373798]

出願人

Applicant(s):

ソニー株式会社

REC'D 14 MAR 2003

WIPO

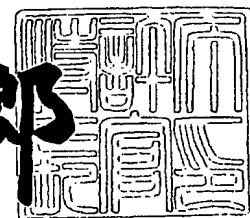
PCT

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3010653

【書類名】 特許願

【整理番号】 0200105304

【提出日】 平成14年12月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 29/76

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 和智 滋明

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 丸山 竜一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 阿多 誠文

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 9456

【出願日】 平成14年 1月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ガス圧調整装置、電気化学デバイス、気体貯蔵装置及びガス圧調整方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスをイオンに分解する第1極、前記第1極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第2極、及びこれらの両極間に挟持されたイオン伝導体からなる電気化学セルと、この電気化学セルの一方の側に配された高圧容器とを有するガス圧調整装置。

【請求項2】 前記第1極と前記第2極の両端に制御電流を供する手段を更に有し、前記制御電流の電流量が制御されることにより前記両電極間を横断して流れるガスの流量が制御される、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項3】 前記ガスが水素ガス又は酸素ガスである、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項4】 前記イオン伝導体がイオン化された前記ガスを透過させ得る電解質材料からなる膜である、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項5】 前記第1極及び第2極が、前記ガスのイオン解離平衡を可能とする触媒が担持された電極膜である、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項6】 前記電気化学セルの他方の側に低圧容器が配され、前記電気化学セルがガス隔壁の役割を果たし、前記電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合に、両電極間のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行う手段を有する、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項7】 圧力差から生じた起電力を短絡させるか、或いは可変抵抗器により前記圧力調整を行う、請求項6に記載したガス圧調整装置。

【請求項8】 前記電気化学セルがガス流動方向に複数個並んで配され、多段構造を有している、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項9】 ガス隔壁として作用する電気化学セルの両側は密閉容器となっており、一方側が高圧ガスタンクとして、他方側がガス消費系に接続している場合に、前記他方側の密閉容器中に圧力センサーが設置され、この圧力センサーが電気化学セルの両電極間に接続したリレースイッチと連動し、ガス消費を補う

ように機能する、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項10】 前記電気化学セルがガス精製フィルターとして機能する、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項11】 前記イオン伝導体がプロトン伝導体であり、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、筒状又は線状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質を主成分とし、この物質を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなる誘導体によって前記プロトン伝導体が構成され、このプロトン伝導体を介して前記第1極で発生したプロトンを前記第2極へ移動させる、請求項1に記載したガス圧調整装置。

【請求項12】 前記プロトン解離性の基が、 $-XH$  ( $X$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団、 $H$ は水素原子である。)である、請求項11に記載したガス圧調整装置。

【請求項13】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 又は $-YOH$  ( $Y$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団である。)である、請求項12に記載したガス圧調整装置。

【請求項14】 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-OPO(OH)_2$ 、 $-C_6H_4-SO_3H$ のいずれかより選ばれる基である、請求項13に記載したガス圧調整装置。

【請求項15】 前記フラーレン分子が、球殻状炭素クラスター分子 $C_m$  ( $m$ は $C_m$ が球殻状構造を形成し得る自然数。)である、請求項11に記載したガス圧調整装置。

【請求項16】 水素ガスをプロトンに分解する第1極、前記第1極で発生した前記プロトンを再び水素ガスに転化する第2極、及びこれらの両極間に挟持されたプロトン伝導体からなる電気化学セルと、この電気化学セルの前記第1極側に配され、水素ガスを含む気体状物質を収容する高压容器とを有し、前記電気化学セルが前記高压容器中の圧力を減少させるように機能する減圧部と

前記減圧部における前記第2極側に接して配された水素ガス貯蔵部と、  
前記水素ガス貯蔵部に接して配され、前記水素ガス貯蔵部から供給される水

素ガスをプロトンに分解する第3極と、前記第3極で発生した前記プロトンを水に転化する第4極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記第4極で前記プロトンを水に転化すると共に、前記第3極と前記第4極との間で電気化学エネルギーを取り出すガス消費部とから構成されてなる電気化学デバイス。

【請求項17】 前記第4極の前記プロトン伝導体と接していない面側に酸素ガス又は酸素含有ガスが供給され、前記プロトン伝導体を通過した前記プロトンと反応して、前記プロトンを水に転化すると共に、前記第3極と前記第4極との間で電気化学エネルギーを取り出す、請求項16に記載した電気化学デバイス。

【請求項18】 ガスを導入又は導出するためのガス出入口部と、気体を貯蔵する気体貯蔵部と、前記気体貯蔵部の中に配され、ガスをイオンに分解する第1極、前記第1極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第2極、及びこれらの両極間に挟持されたイオン伝導体からなる電気化学セルとを有し、前記電気化学セルの機能により、前記ガス出入口部を介して前記気体貯蔵部にガスを出入りさせて、前記気体貯蔵部中の圧力を減少又は増加させるように機能する減加圧部とからなる気体貯蔵装置。

【請求項19】 気体貯蔵補助システムを有し、この気体貯蔵補助システムが、

前記気体貯蔵装置が有するガス出入口部に前記ガスを供給するためのガス流路と、

前記ガス流路におけるガス圧を検出する圧力検出手段と、

前記第1極と前記第2極との間に生じる電圧を検出する電圧検出手段と、

前記ガス圧と前記電圧とに基づき制御電流信号を算出する演算手段と、

前記制御電流を発生する電流供給手段と、

前記電圧が予め定めた所定の値となるまで、前記制御電流を前記第1極及び前記第2極間に供給する状態と、前記電圧を検出する状態とを交互に切替える切替え手段と

を有する、請求項18に記載した気体貯蔵装置。

【請求項 2 0】 第 1 極でガスをイオンに分解する分解工程と、分解された前記イオンを、前記第 1 極と第 2 極との間に挟持されたイオン伝導体を通して前記第 2 極側に伝導する伝導工程と、伝導された前記イオンを前記第 2 極にて再びガスに転化する転化工程とを有するガス圧調整方法。

【請求項 2 1】 前記第 1 極と前記第 2 極の両端に制御電流を供し、前記制御電流の電流量を制御することにより前記両電極間を横断して流れるガスの流量を制御する、請求項 2 0 に記載したガス圧調整方法。

【請求項 2 2】 前記第 1 極、前記第 2 極及び前記イオン伝導体からなる電気化学セルがガス隔壁の役割を果たし、前記電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合に、両電極間のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行う、請求項 2 0 に記載したガス圧調整方法。

【請求項 2 3】 圧力差から生じた起電力を短絡するか、或いは可変抵抗器により前記圧力調整を行う、請求項 2 2 に記載したガス圧調整方法。

【請求項 2 4】 ガス隔壁として作用する前記電気化学セルの一方側に高圧ガス貯蔵タンクを配し、他方側にガス消費系に接続した密閉容器を配した場合に、前記他方側の密閉容器中に圧力センサーを設置し、前記圧力センサーが、前記電気化学セルの両電極間に接続したリレースイッチと連動し、ガス消費を補うように機能する、請求項 2 2 に記載したガス圧調整方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガス圧調整装置、電気化学デバイス、気体貯蔵装置及びガス圧調整方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、高圧のガスを低圧のガスに変換する手段として、機械式のガスレギュレータが広く使用されている（例えば、後記の特許文献 1 参照）。

【0 0 0 3】

以下に、特許文献 1 に記載された内容に沿って、従来のガスレギュレータにつ

いて説明をする。

【0004】

従来のガスレギュレータは、図18に示すように構成されている。即ち、本体ケース86の入口側の一端にはインレットパイプ87が装着されており、他端にはアウトレットポート88が形成されている。また、本体ケース86の上面に形成された開口部86aには、カバー89が固定されており、本体ケース86とカバー89との間にはダイヤフラム90の周縁が固定されている。そして、このダイヤフラム90によってカバー89側の大気圧室91と、ケース86内の減圧室92とに気密に区画している。

【0005】

ダイヤフラム90の中心には作動杵93が上下に貫通して設けられており、作動杵93に設けられた鍔部93aと作動杵93の上端に螺着されたナット94との間にダイヤフラム90を挟持固定している。また、ダイヤフラム90とカバー89の間には、スプリング95が介挿され、常時ダイヤフラム90を下方に付勢している。作動杵93の下部には、操作レバー96の操作端が摺動可能に交差結合している。この操作レバー96は支軸97を介してケース86に回動可能に軸支されており、その作用端はインレットパイプ87の先端ノズル部87aに対向する弁体98に作用ピン99を介して係合している。なお、符号89aは、カバー89に形成された大気側と連通する通気孔である。

【0006】

上記のように構成された従来のガスレギュレータにおいて、燃焼器（図示省略）で消費されるガス量が減少するなどして減圧室92内の圧力が上昇すると、ダイヤフラム90はスプリング95の付勢力に打ち勝って大気圧室91側に変位し、作動杵93を引き上げて、操作レバー96を支軸97を中心として反時計方向に回動させる。そして、弁体98をノズル部87aに近接させてガスの流入量を減らし、減圧室92内のガス圧を低下させる。このようにして減圧室92内のガス圧は、スプリング95の付勢力に対応してほぼ一定に保たれる。

【0007】

従って、インレットパイプ87側から高圧のガス（気体状物質）を供給するこ



とにより、アウトレットポート 88 側には、所定の低圧のガスを得ることができる。

【0008】

【特許文献 1】

特開平 4-244506 号公報（第 1 欄 36 行目～第 2 欄 17 行目、第 8 図）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したような機械方式による従来のガスレギュレータは、その構造上、形状が大きくなり、また、可動部を有するために摩擦による磨耗等が生じ、機械の寿命が短くなり、さらに、動作時に音が出る等の問題があった。

【0010】

また、減圧機構を専らとするため、加圧を行うためには、この減圧機構とは別に、さらに加圧機構を設けなければならなかった。

【0011】

本発明は上記したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、小型で、寿命が長く、かつ静寂なガス圧調整装置、電気化学デバイス、気体貯蔵装置及びガス圧調整方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、ガスをイオンに分解する第 1 極、前記第 1 極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第 2 極、及びこれらの両極間に挟持されたイオン伝導体からなる電気化学セルと、この電気化学セルの一方の側に配された高压容器とを有するガス圧調整装置に係るものである。

【0013】

また、第 1 極でガスをイオンに分解する分解工程と、分解された前記イオンを、前記第 1 極と第 2 極との間に挟持されたイオン伝導体を通して前記第 2 極側に伝導する伝導工程と、伝導された前記イオンを前記第 2 極にて再びガスに転化する転化工程とを有するガス圧調整方法に係るものである。

## 【 0 0 1 4 】

本発明のガス圧調整装置及びガス圧調整方法によれば、前記分解工程と、前記伝導工程と、前記転化工程とを有し、当該装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂なガス圧調整装置とすることができる。

## 【 0 0 1 5 】

ここで、本発明のガス圧調整装置を駆動するに際し、例えば、前記高圧容器中の圧力を減少させるように前記電気化学セルを機能させることができる。

## 【 0 0 1 6 】

また、前記高圧容器中の圧力を減少又は増加するように前記電気化学セルを機能させ、本発明に基づくガス圧調整装置を減加圧装置として動作させることも可能である。

## 【 0 0 1 7 】

これらの場合、本発明に基づくガス圧調整装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂な装置とすることができる。また、ひとつの装置で、減圧と加圧機構とを有することができるので、上記した従来のガスレギュレータと比べて、より一層の装置の小型化を実現できる。

## 【 0 0 1 8 】

本発明において、前記ガスは常温常圧において気体状態のガスであることが望ましく、具体的には、水素ガス又は酸素ガスであることが望ましい。

## 【 0 0 1 9 】

また、前記イオン伝導体が、イオン化された前記ガスを透過させ得る電解質材料からなる膜であることが好ましく、さらに、前記第1極及び第2極が、前記ガスのイオン解離平衡を可能とする白金等の触媒が担持された電極膜であることが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

前記電極は、耐熱性を有し、出来るだけ表面積の大きいこと、また表面に担持された前記触媒を介して前記イオン伝導体と前記各電極が全面にわたって密着可能であること、前記イオン伝導体に密着できるように、ある程度の柔軟性を有すること、更に活性化電極であることが好ましい。

## 【0021】

従って、前記第1極及び第2極は、多孔性又はメッシュ状であることが好ましく、例えばカーボンファイバーや多孔質カーボンを材質として、これらをシート状にし、前記イオン伝導体と密着する側に、活性な触媒を担持させることによって、作製することができる。また、このようなシート状電極材には、心材として金属線を編んで作った網状体のものを入れたり、貼り付けることも可能である。金属心材を入れたり、貼り付けることにより、電極自体の導電性が向上し、全面にわたり均一な電流分布が期待できる。

## 【0022】

前記触媒は、例えば白金や酸化ルテニウム、酸化イリジウム等の微粒子であることが望ましく、また銀など他の電極物質でも本目的の反応が進行するものであればよく、他の電極物質でもよい。

## 【0023】

前記電極への前記触媒の担持は通常の方法でよく、例えば、炭素粉末の表面に前記触媒物質又はその前駆体を担持し、それに加熱などの処理を加えて、触媒粒子を形成し、それを電極面にフッ素樹脂と共に焼き付ける方法でもよく、また前記触媒物質を担持していない電極体を予め作製し、その後に前記触媒物質の前駆体、例えば塩化白金酸と塩化ルテニウム酸の混合水溶液、又はブチルアルコール溶液を塗布液として、これを電極面に塗布した後、水素を含有する還元雰囲気中で、200から350℃で焼成することにより、白金とルテニウムの合金を電極表面に形成できる。

## 【0024】

本発明に基づくガス圧調整装置は、前記電気化学セルの他方の側に低圧容器が配され、前記電気化学セルがガス隔壁の役割を果たし、前記電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合に、両電極間のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行う手段を有することが好ましい。また、圧力差から生じた起電力をリレー等で短絡させるか、或いは可変抵抗器により前記圧力調整を行うことが好ましい。

## 【0025】

一般に、上記の前記電気化学セルの両側で圧力差が生じた場合には、この圧力差から起電力が生じる。これは、下記式(1)で表される圧力の項の入ったNernst (ネルンスト) の式として知られている。

【0026】

$$E = E_0 + (RT/2F) \ln(P_1/P_2) \cdots \text{式(1)}$$

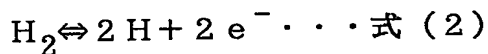
(但し、前記式(1)において、 $E_0$ は前記ガスのイオン化電位、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度、 $F$ はファラデー定数、 $P_1$ 及び $P_2$ はガス圧力である。)

【0027】

本来、隔壁としての前記電気化学セルの両側で、ガス圧力が同じ場合には全く電位差を生じないが、一方のガス圧が上がると、前記式(1)における $\ln(P_1/P_2)$ の項による起電力が生じる。

【0028】

例えば、前記ガスが水素ガスの場合には、前記電極に担持された白金等の触媒上で、下記式(2)に示すような平衡が存在する。



【0029】

この電気化学的平衡は、圧力が上昇するとそのストレスを緩和するようにシフトするが、この反応平衡が体積の変化を伴うものであることが非常に重要な意味を持つ。即ち、圧力が高くなるとそれを緩和するように平衡は右へシフトする。そうすると電子が多く電極に流れ込み、電位が高くなる。これと同時に、前記高压容器側のイオン伝導体にはプロトン( $H^+$ )が多く注入され、低压容器側へ拡散しようとする。

【0030】

しかしながら、低压容器側まで拡散してきたプロトンは電子と再結合しないと水素ガスに戻れない。従って、両電極の間の電位差を一定にするような電氣的短絡を行うと、低压容器側でプロトンと電子の再結合が起こり、見かけ上、高压容器側から低压容器側へ水素ガスが流れる。

【0031】

このプロセスで要求されることは、前記イオン伝導体のガス遮断性である。後

述するように、例えば、前記ガスとして水素ガスを用いた場合には、前記イオン伝導体としてはフラーレンなどをベースとするプロトン伝導体が有用である。

【0032】

また、基本的には前記イオン伝導体を通過できるのは特定のガスのイオンのみであるので、前記電気化学セルはガス精製フィルターとしての機能も有する。従って、前記ガスとして水素ガスを用いる場合には、燃料電池などの電気化学デバイスに一定の圧力で水素ガスを供給するためのレギュレータとして最適である。

【0033】

上記したように、本発明の根幹は圧力依存のNernstの式（上記の式（1））である。両電極間で圧力差が生じた場合、両電極の電位をリレー等で短絡させ、或いは可変抵抗器により両電極のポテンシャルをコントロールしながら圧力調整を行うことを可能とする。

【0034】

また、ガス隔壁として作用する前記電気化学セルの両側は密閉容器となっており、一方側が高圧ガスタンクとして、他方側がガス消費系に接続している場合に、前記他方側の密閉容器中に圧力センサーが設置され、この圧力センサーが前記電気化学セルの両電極間に接続したりレースイッチと連動し、ガス消費を補うように機能させることが可能である。

【0035】

図1は、本発明に基づくガス圧調整装置の概略断面図である。なお、前記ガスとして水素ガスを用いた場合を示す。

【0036】

図1に示すように、本発明に基づくガス圧調整装置は、白金等の触媒を担持した触媒電極1、2と、これらの電極1、2に挟持されたプロトン伝導体3とからなる電気化学セル4を隔壁とし、この電気化学セル4の両側に設置された高圧容器5及び低圧容器6から構成されている。容器5、6には真空ライン7を介して真空ポンプ8を配し、また、H<sub>2</sub>リザーバー9及びガスフローメーター10を連結した。また、容器5、6にはリード導入端子11、12を接続した。なお、ガスフローメーター10の先には、図示省略したが水素ガスを燃料とする発電デバ

イスが接続されている。

【0037】

まず、バルブ13、14、17を閉じて、バルブ15、16を開放し、真空ポンプ8を用いて容器5、6内を真空とした。次いで、バルブ15、16を閉じて、バルブ13、14を開放し、 $H_2$ リザーバー9によって両容器5、6中に10気圧の水素ガスを導入してバルブを閉じた。その後、バルブ17を開放して低压容器6のみ1 atmとした。

【0038】

このとき、電気化学セル4の両端に接続したリード間の電圧差を測定したところ、約100 mVであった。

【0039】

次いで、電気化学セル4の両電極間を短絡し、高压容器5の圧力変化を測定した。図2は、時間の経過による高压容器5の圧力変化を示すグラフである。図2によれば、時間の経過と共に高压容器5内の圧力は減少し、前記リレーによる短絡が機能していることがわかった。

【0040】

プロトン伝導体3は、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、筒状又は線状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも1種からなる物質を主成分とし、この物質を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなる誘導体によって構成されていることが望ましい（以下に示すその他の発明も同様である。）。

【0041】

ここで、前記「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味し、また「プロトンの解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。

【0042】

前記プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球殻状クラスター分子 $C_m$ （ $m$ は $C_m$ が球殻状構造を形成し得る自然数。）であれば特に限定しないが、通常は $C_{36}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$

、 $C_{86}$ 、 $C_{88}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{92}$ 、 $C_{94}$ 、 $C_{96}$ などから選ばれるフラーレン分子の単体、若しくはこれらの2種類以上の混合物が好ましく用いられる。

#### 【0043】

これらのフラーレン分子は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された (Kroto, H.W.; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E. Nature 1985. 318, 162.)。実際にその製造方法が確立されるのは更に5年後のことで、1990年に炭素電極のアーカ放電法による製造法が見出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目されてきた。

#### 【0044】

図3に示す如く、フラーレン分子に複数の水酸基を付加した構造を持つフラレノール (Fullerenol) は、1992年にChiangらによって最初に合成例が報告された (Chiang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Hsu, C.S.; Chowdhury, S.K.; Cameron, S.; Creegan, K., J. Chem. Soc, Chem. Commun. 1992, 1791)。

#### 【0045】

本発明者は、そうしたフラレノールを図4 (A) に概略図示するように凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子 (図中、○はフラーレン分子を示す。) の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性 (換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの $H^+$ の解離性) を発揮することを初めて知見することができた。

#### 【0046】

本発明に基づくガス圧調整装置によれば、上記フラレノール以外に例えば複数の $-OSO_3H$ 基をもつフラーレンの凝集体をイオン伝導体として用いることもできる。OH基が $OSO_3H$ 基と置き換わった図4 (B) に示すようなポリ水酸化フラーレン、すなわち硫酸水素エステル化フラレノールは、やはりChiangらによって1994年に報告されている (Chiang, L.Y.; Wang, L.Y.; Swirczewski, J.W.; Soled, S.; Cameron, S., J. Org. Chem. 1994, 59, 3960)。硫酸水素エステル化されたフラーレンには、ひとつの分子内に $OSO_3H$ 基のみを含むものもあるし、或いはこの基と水酸基をそれぞれ複数、持たせることも可能である

## 【0047】

上述したフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールを多数凝集させた時、それがバルクとして示すプロトン伝導性は、分子内に元々含まれる大量の水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に由来するプロトンが移動に直接関わるため、低湿度雰囲気下においても、継続的に使用することができる。

## 【0048】

また、これらの分子の基体となっているフラーレンは特に求電子性の性質を持ち、このことが酸性度の高い $\text{OSO}_3\text{H}$ 基のみならず、水酸基等においても水素イオンの電離の促進に大きく寄与していると考えられ、優れたプロトン伝導性を示す。また、一つのフラーレン分子中にかなり多くの水酸基及び $\text{OSO}_3\text{H}$ 基等を導入することができるため、伝導に関与するプロトンの、伝導体の単位体積あたりの数密度が非常に多くなるので、実質的な伝導率を発現する。

## 【0049】

上記フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールは、その殆どが、フラーレンの炭素原子で構成されているため、重量が軽く、変質もし難く、また汚染物質も含まれていない。フラーレンの製造コストも急激に低下しつつある。資源的、環境的、経済的にみて、フラーレンは他のどの材料にもまして、理想に近い炭素系材料であると考えられている。

## 【0050】

更に、上記プロトン解離性の基は、前述した水酸基や $\text{OSO}_3\text{H}$ 基に限定する必要はない。

## 【0051】

即ち、この解離性の基は式 $\text{—XH}$ で表され、 $\text{X}$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団であればよい。更には、この基は式 $\text{—OH}$ 又は $\text{—YOH}$ で表され、 $\text{Y}$ は2価の結合手を有する任意の原子若しくは原子団であればよい。

## 【0052】

具体的には、上記プロトン解離性の基としては、上記 $\text{—OH}$ 、 $\text{—OSO}_3\text{H}$ 以外に $\text{—COOH}$ 、 $\text{—SO}_3\text{H}$ 、 $\text{—OPO(OH)}_2$ 、 $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$ のいずれ



かが好ましい。

【0053】

本発明に使用可能な上記フラーレン等を合成するには、フラーレン分子の粉末に対し、例えば酸処理や加水分解等の公知の処理を適宜組み合わせて施すことにより、フラーレン分子の構成炭素原子に所望の基を導入することができる。

【0054】

そして、得られる上記フラーレン誘導体を塗布や蒸着法により膜状に形成して、電気化学セル4のプロトン伝導体3に利用することができる。

【0055】

プロトン伝導体3が実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていてもよい。

【0056】

プロトン伝導体3が、実質的にフラーレン誘導体のみからなる場合、上記フラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のプロトン伝導体3として用いることができる。結合剤によって結着されている上記フラーレン誘導体を、プロトン伝導体3として用いる場合、上記結合剤によって強度の十分なプロトン伝導体を形成できる。

【0057】

上記結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの1種又は2種以上が用いられる。このような構成のプロトン伝導体も、上記フラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

【0058】

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常300 $\mu$ m以下）3として用いることができる。

【0059】

尚、上記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレ

ン誘導体との反応による)せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられ、その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール等があり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

#### 【0060】

まず、ポリテトラフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3重量%以下、好ましくは0.5~1.5重量%と少量ですみ、薄膜の厚みは通常、100 $\mu$ mから1 $\mu$ mまでと薄くできる。

#### 【0061】

また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、選りすぐれたガス透過防止能を有するプロトン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5~15重量%の範囲とするのがよい。

#### 【0062】

ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

#### 【0063】

ここで、各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるプロトン伝導体の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形をはじめ、公知の成膜法を用いればよい。

#### 【0064】

なお、本発明に基づくガス圧調整装置は、取り扱い、小型化の点からは、電極1、2とプロトン伝導体3としてのフラーレン誘導体とが、物理的に十分な強度を有する、フレキシブルなシート状であることが好ましい。

#### 【0065】

電気化学セル4は、大気中で良好に機能することができるため、動作時の温度、湿度等の調整を行わなくても、効率的に減圧等の水素ガス圧調整を行うことができる。

## 【0066】

また、フラレノール等のフラレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなるフラレン誘導体をプロトン伝導体3の構成材料として使用するので、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオン伝導体であるナフィオンを用いた場合と違い、加湿装置等がなくても、低湿度状態の大気中においても機能する。

## 【0067】

即ち、低湿度状態の大気中にて、例えば水素ガスを減圧することができるので、定常運転までに時間をかけず、水素減圧時の初動作を早くすることができる。なお、例えば加湿装置を設け、水分を存在させて同様に水素ガスを減圧してもよいが、本発明はこれを要件とするものではない。

## 【0068】

また、 $\text{H}_3\text{O}^+$ イオン伝導体であるナフィオンを用いた場合、水素の圧縮と共に、水も発生してしまうため、除湿装置を必要とするのに対して、本発明に基づくガス圧調整装置は、除湿装置等がなくても、水素ガスの減圧等のガス圧調整を可能とする。

## 【0069】

さらに、加湿処理を施さなくても、効率的に電気化学的減圧作用を行うことができるので、減圧された前記水素ガスの水分含有量が少ない。このために、後工程としての除湿工程を不用とすることができる。

## 【0070】

従って、電気化学セル4は効率的に前記水素ガス圧を調整することができ、本発明に基づく装置は、よりコンパクトで汎用性の高い装置である。

## 【0071】

また、本発明においては、上記のプロトン伝導体として、フラレン誘導体に代えて、例えば炭素系電極のアーク放電法によりカーボン粉末からなるクラスターを得、このカーボン粉末の酸処理等を経て、このカーボン粉末にプロトン ( $\text{H}^+$ ) 解離性の基を導入してなるクラスター誘導体を用いることができる。

## 【0072】

ここで、上記クラスターとは通常は、数個から数百個の原子が結合又は凝集し

て形成されている集合体のことであり、この凝集（集合）体によってプロトン伝導性能が向上すると同時に、化学的性質を保持して膜強度が十分となり、層を形成し易い。また、このクラスターは炭素を主成分とするものであって、炭素原子が、炭素-炭素間結合の種類は問わず数個から数百個結合して形成されている集合体のことである。ただし、必ずしも100%炭素クラスターのみで構成されているとは限らず、他原子の混在もあり得る。このような場合も含めて、炭素原子が多数を占める集合体を炭素クラスターと呼ぶこととする。

#### 【0073】

上記のプロトン伝導体は、母体としての炭素クラスターにプロトン解離性の基を導入したものを主成分とするので、乾燥状態でもプロトンが解離し易く、プロトン伝導性を始め、前記したプロトン伝導体と類似した効果を奏することができる。しかも、前記炭素クラスターの範ちゅうには後述するように多種類の炭素質が含まれるので、炭素質原料の選択幅が広いという効果も奏することができる。

#### 【0074】

この場合、母体に炭素クラスターを用いるのは、良好なプロトン伝導性を付与するためには、大量のプロトン解離性の基を導入することが必要であり、これは炭素クラスターによって可能になるからである。しかし、そうすると、固体状のプロトン伝導体の酸性度が著しく大きくなるが、炭素クラスターは外の通常の炭素質と違って酸化劣化し難く、耐久性に優れており、構成原子間が密に結合し合っているために、酸性度が大きであっても原子間の結合がくずれることはなく（即ち、化学的に変化しにくい）、膜構造を維持することができる。

#### 【0075】

このような構成のプロトン伝導体も、乾燥状態でも高いプロトン伝導性を発揮することができ、図5～図8に示すような各種のものが、プロトン伝導体の原料としての選択の幅が広いものである。

#### 【0076】

まず、図5に示すものは、炭素原子が多数個集合してなる、球体又は長球、又はこれらに類似する閉じた面構造を有する種々の炭素クラスターである（但し、分子状のフラーレンも併せて示す）。それに対して、それらの球構造の一部が欠

損した炭素クラスターを図6に種々示す。この場合は、構造中に開放端を有する点が特徴的であり、このような構造体は、アーク放電によるフラーレンの製造過程で副生成物として数多く見られるものである。炭素クラスターの大部分の炭素原子がSP<sup>3</sup>結合していると、図7に示すようなダイヤモンドの構造を持つ種々のクラスターとなる。

#### 【0077】

大部分の炭素原子がSP<sup>2</sup>結合しているクラスターは、グラファイトの平面構造を持つか、あるいはフラーレンやナノチューブの全体又は一部の構造を有する。このうち、グラファイトの構造を有するものは、クラスターに電子伝導性を持つものが多いため、プロトン伝導体の母体としては好ましくない。

#### 【0078】

それに対し、フラーレンやナノチューブのSP<sup>2</sup>結合は、一部にSP<sup>3</sup>結合の要素を含んでいるため、電子伝導性をもたないものが多く、プロトン伝導体の母体として好ましい。

#### 【0079】

図8は、クラスター同士が結合した場合を種々示すものであり、このような構造体でも、本発明に適用できる。

#### 【0080】

本発明においては、前記炭素クラスターを構成する炭素原子に、上述したプロトン解離性の基を導入することが必要である。このプロトン解離性の基の導入手段としては、次の製造方法が好ましい。

#### 【0081】

即ち、まず炭素系電極のアーク放電によってカーボン粉末からなる炭素クラスターを製造し、続いてこの炭素クラスターを酸処理するか（硫酸などを用いる）、更に加水分解等の処理を行うか、または更にスルホン化又はリン酸エステル化等を適宜行うことによって、目的生成物である炭素クラスター誘導体を容易に得ることができる。

#### 【0082】

この炭素クラスター誘導体はそのまま、バインダーなしで膜状やペレットなど

の形状に加圧成形することができる。本発明において、母体である炭素クラスターは長軸の長さが100nm以下のもの、とくに100Å以下のものが好ましく、それに導入する前記基の数は2以上が望ましい。

#### 【0083】

さらに前記炭素クラスターとして、籠状構造体（フラーレンなど）又は少なくとも一部に開放端をもつ構造体が好ましい。このような欠陥構造のフラーレンは、フラーレンの反応性をもつと同時に、加えて欠陥部すなわち開放部は更に高い反応性を持つ。したがって、酸処理等によって酸（プロトン）解離性の置換基導入が促進され、より高い置換基導入率が得られ、高いプロトン伝導性が得られる。また、フラーレンに比べて大量に合成することが可能となり、非常に安価に生産できる。

#### 【0084】

他方、本発明のプロトン伝導体の母材として、筒状又は線状炭素の構造体を用いることが好ましい。前記筒状炭素の構造体としては、チューブ状、例えばカーボンナノチューブであることが好ましい。また、前記線状炭素の構造体としては、ファイバー状の形状、例えばカーボンファイバーであることが好ましい。

#### 【0085】

上記カーボンナノチューブ又は上記カーボンファイバーは、構造上電子を放出し易く、表面積を非常に大きくすることができるので、一層プロトン伝搬効率の向上を図ることができる。

#### 【0086】

ここで好適に使用可能な上記カーボンナノチューブ又は上記カーボンファイバーは、アーク放電法又は化学的気相成長法（熱CVD法）により製造することが可能である。

#### 【0087】

アーク放電法では、例えばFeS、Ni、Co等の金属触媒を用い、アーク放電チャンバーを用いてHe雰囲気下（例えば150Torr）で合成し、アーク放電でチャンバー内壁に布状に付着させることにより、例えば上記カーボンナノチューブを得ることができる。ここで、上記触媒を共存させた場合は、径の細い

上記カーボンナノチューブを得ることができ、無触媒の条件下でアーク放電を行った場合は、径の太い多層からなる上記カーボンナノチューブを得ることができる。

#### 【0088】

上記のように例えば無触媒の条件下でアーク放電を行うことによって生成することができる、図9(A)の斜視図及び同図(B)の一部断面図に示すような多層カーボンナノチューブのグラフェン構造(円筒状構造)は、欠陥のない高品質なカーボンナノチューブであり、これは電子放出材料として非常に高性能であることが知られている。

#### 【0089】

上記のようにして、アーク放電法により得られたカーボンナノチューブに上述と同様の処理によって、プロトン解離性の基を導入することができ、乾燥状態でもプロトン伝導性に優れたプロトン伝導体が得られる。

#### 【0090】

化学的気相成長法は、遷移金属微粒子とアセチレン、ベンゼン、エチレン等の炭化水素やCOとを反応させることにより、上記カーボンナノチューブ又は上記カーボンファイバーを合成する手法である。遷移金属基板又はコート基板を炭化水素やCOガスと反応させることによって、上記基板上に上記カーボンナノチューブ又は上記カーボンファイバーを堆積させる。

#### 【0091】

例えば、700℃で加熱されたアルミナチューブ内にNi基板を配置して、トルエン/H<sub>2</sub>ガス(例えば100sccm)と反応させることにより、図9(C)の斜視図に示すような構造を有する上記カーボンファイバーを合成することが可能である。

#### 【0092】

ここで、上記カーボンナノチューブのアスペクト比が1:1000~1:10であることが好ましく、また上記カーボンファイバーのアスペクト比が1:5000~1:10であることが好ましい。また、上記筒状又は線状炭素の構造体の径が0.001~0.5μmであることが好ましく、長さは1~5μmであるこ

とが好ましい。

【0093】

本発明に基づく装置は、圧力隔壁として機能させる前記電気化学的セルが一枚のみ配されていればよいが、ガス流動方向に複数個並んで配され、多段構造を有していてもよい。特に、前記電気化学セルの両側に配された容器中の圧力の差が大きい場合には、数枚の電気化学セルを用いることが必須である。

【0094】

また、本発明は、水素ガスをプロトンに分解する第1極、前記第1極で発生した前記プロトンを再び水素ガスに転化する第2極、及びこれらの両極間に挟持されたプロトン伝導体からなる電気化学セルと、この電気化学セルの前記第1極側に配され、水素ガスを含む気体状物質を収容する高压容器とを有し、前記電気化学セルが前記高压容器中の圧力を減少させるように機能する減圧部と、

前記減圧部における前記第2極側に接して配された水素ガス貯蔵部と、

前記水素ガス貯蔵部に接して配され、前記水素ガス貯蔵部から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3極と、前記第3極で発生した前記プロトンを水に転化する第4極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、前記第4極で前記プロトンを水に転化すると共に、前記第3極と前記第4極との間で電気化学エネルギーを取り出すガス消費部とから構成されてなる電気化学デバイスに係るものである。

【0095】

ここで、本発明の電気化学デバイスの駆動方法としては、例えば、前記減圧部を駆動するに際し、前記高压容器中の圧力を減少させるように前記電気化学セルを機能させ、

前記水素ガス貯蔵部を前記減圧部における前記第2極側に接して配し、

前記水素ガス貯蔵部から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3極と、前記第3極で発生した前記プロトンを水に転化する第4極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる前記ガス消費部を、前記水素ガス貯蔵部に接して配し、前記第4極で前記プロトンを水に転化すると共に、前記第3極と前記第4極との間で電気化学エネルギーを取り出すことが望ましい。



【0096】

本発明の電気化学デバイスによれば、上述した本発明に基づくガス圧調整装置と同様にして、電気化学デバイス中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂な装置とすることができる。

【0097】

図10は、本発明に基づく電気化学デバイスの概略断面図である。

【0098】

図10に示すように、減圧部18は、水素ガスをプロトンに分解する第1極1と、第1極1で発生した前記プロトンを再び水素ガスに転化する第2極2と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体3とからなる電気化学セル4と、この電気化学セル4の第1極1側に配され、水素ガスを含む気体状物質を収容する高圧容器5とを有し、電気化学セル4が高圧容器5中の圧力を減少させるように機能する。

【0099】

水素ガス貯蔵部19は、減圧部18の第2極2側に接して配されている。

【0100】

また、ガス消費部20は、水素ガス貯蔵部19に接して配され、水素ガス貯蔵部19から供給される水素ガスをプロトンに分解する第3極21と、第3極21で発生した前記プロトンを水に転化する第4極22と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体23とからなり、第4極22で前記プロトンを水に転化すると共に、第3極21と第4極22との間で電気化学エネルギーを取り出すことができ、燃料電池部として機能することができる。また、第4極22のプロトン伝導体23と接していない面側に、 $O_2$ 又は $O_2$ 含有ガスが供給される。

【0101】

また、水素ガス貯蔵部19中に圧力センサー24が設置され、この圧力センサー24が電気化学セル4の両電極間に接続したりレースイッチ11、12と連動し、ガス消費を補うように機能する。

【0102】

さらに、高圧容器5は、 $H_2$ 供給タンク25と接続されており、高圧容器5内

の圧力が所定の数値以下となったとき、バルブを開放し、 $H_2$ 供給タンク 25 から水素ガスを供給することが可能である。なお、 $H_2$ 供給タンク 25 には、水素ガス吸蔵合金、水素ガス吸蔵炭素材料、メタルハライド等が充填されていてもよく、前記水素ガス吸蔵合金としては  $LaNi_5$ 、 $CaNi_5$ 、 $TiCoO_{0.5}MnO_{0.5}$ 、 $TiCoO_{0.5}FeO_{0.5}$ 、 $TiFeO_{0.8}NiO_{0.15}VO_{0.05}$  等であってもよく、前記水素ガス吸蔵炭素材料としてはカーボン系材料、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、活性炭素等であってもよく、前記メタルハライドとしては  $NaAlH_4$ 、 $LiAlH_4$  等であってもよい。また、これと同様に、高圧容器 5 中にも水素ガス吸蔵合金、水素ガス吸蔵炭素材料、メタルハライド等が充填されていてもよい。

#### 【0103】

但し、プロトン伝導体 3、23 のガス遮断性が高くなければならないので、プロトン伝導体 3、23 はイオン化されたガスは通すが、ガスそのものは通さないという特性を持っていなければならない。これを実現するために、プロトン伝導体 3、23 は上述したと同様に、フラーレン分子と、炭素を主成分とするクラスターと、筒状又は線状炭素の構造体とからなる群より選ばれた少なくとも 1 種からなる物質を主成分とし、この物質を構成する炭素原子にプロトン解離性の基を導入してなる誘導体によって構成されていることが望ましい。

#### 【0104】

また、本発明は、ガスを導入又は導出するためのガス出入口部と、気体を貯蔵する気体貯蔵部と、前記気体貯蔵部の中に配され、ガスをイオンに分解する第 1 極、前記第 1 極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第 2 極、及びこれらの両極間に挟持されたイオン伝導体からなる電気化学セルとを有し、前記電気化学セルの機能により、前記ガス出入口部を介して前記気体貯蔵部にガスを出入りさせて、前記気体貯蔵部中の圧力を減少又は増加させるように機能する減加圧部とからなる気体貯蔵装置に係るものである。

#### 【0105】

ここで、本発明の気体貯蔵装置の駆動方法としては、例えば、気体貯蔵装置を駆動するに際し、前記電気化学セルの機能により、前記ガス出入口部を介して前

記気体貯蔵部にガスを出入りさせて、前記気体貯蔵部中の圧力を減少又は増加させるように機能させることが望ましい。

## 【0106】

本発明の気体貯蔵装置によれば、上述した本発明によるガス圧調整装置又は電気化学デバイスと同様にして、当該装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長い気体貯蔵装置とすることができる。

## 【0107】

図11は、本発明に基づく気体貯蔵装置26の概略断面図である。

## 【0108】

気体出入口部27は、ガスの入出力を行うための開口と、一時的に、等圧力でガスを保持するのに十分な微小な空間とを備える。

## 【0109】

出入口圧力検出手段28は、上記微小空間内の圧力を検出するために設けられており、例えば、ダイヤフラムを用いた圧力センサーである。このような圧力センサーの一例としては、例えば、図12に示すように、ダイヤフラム29と所定の量のガスが封入された閉空間30とマイクロスイッチ31とを備えたものが用いられる。

## 【0110】

ここにおいて、ダイヤフラム29の一方の面側は、気体出入口部27と同圧力であるので、閉空間30の圧力と気体出入口部27との差圧がダイヤフラム29のバネ力とがバランスするまでダイヤフラム29を移動させ、気体出入口部27の中が所定の圧力に達するとマイクロスイッチ31がON（接続状態）からOFF（断続状態）となるものである。

## 【0111】

圧力壁32は、高圧力、例えば10～300気圧を保持するための耐圧力壁であり、気体出入口部27との境に、微小面積の多数の開口である気体移動孔を有している。圧力壁32の形態は特に制限はしないが、圧力を平均的に分布させるには円筒状や球状がより好ましい。なお、図11は、圧力壁32の形態が円筒状の場合における、円筒中心を含む面で切断したときの断面図を示している。

## 【0112】

気体移動孔は第1極1、イオン伝導体3及び第2極2を気体貯蔵部33の圧力に耐えて保持すると同時に、気体貯蔵部33から気体出入口部27への気体の移動を可能としている。第1極1、イオン伝導体3及び第2極2からなる前記電気化学セルは、独立の部品として動作する減加圧部であり、前記電気化学セルの全体が気体貯蔵部33の中に保持されている。

## 【0113】

引出し線34、35は、その一端を第2極2、第1極1に各々接続される電導体であり、圧力壁32と絶縁を保ちながら、第2の電極端子38及び第1の電極端子39に他端を接続されている。接続線36及び接続線37は、電極端子38、電極端子39とマイクロスイッチ31の各々の接点とを接続している。

## 【0114】

また、本発明に基づく気体貯蔵装置26は、気体貯蔵補助システムを有し、この気体貯蔵補助システムが、

気体貯蔵装置26が有するガス出入口部27に前記ガスを供給するためのガス流路と、

ガス流路41におけるガス圧を検出する圧力検出手段と、

第1極1と第2極2との間に生じる電圧を検出する電圧検出手段と、

前記ガス圧と前記電圧とに基づき制御電流信号を算出する演算手段と、

前記制御電流を発生する電流供給手段と、

前記電圧が予め定めた所定の値となるまで、前記制御電流を第1極1及び第2極2間に供給する状態と、前記電圧を検出する状態とを交互に切替える切替え手段と

を有することが望ましい。

## 【0115】

図13に、気体貯蔵補助システム40を有する気体貯蔵装置26の概略断面図を示す。なお、破線部は気体貯蔵装置26を示し、実線部は気体貯蔵補助システム40を示す。

## 【0116】

流路 4 1 は、ガスが洩れることがないように、気体貯蔵装置 2 6 に設けられた気体出入口部 2 7 の開口部分と結合された構造となっている。

【 0 1 1 7 】

ガスは、タンク 4 7 から流路 4 1 に供給される。

【 0 1 1 8 】

圧力検出手段 4 2 は、流路 4 1 におけるガスの圧力値を検出する手段であり、例えば、ダイヤフラムの変位を抵抗値に変化させ、アナログ的に P 1 なる圧力値を得るものである。圧力検出手段 4 2 は、気体貯蔵装置 2 6 の気体出入口部 2 7 の圧力、即ち、第 2 極 2 に対して、気体出入口部 2 7 側から加えられる圧力を検出することを目的とするものである。流路 4 1 と気体出入口部 2 7 は結合されているので、略同一の圧力となっており、流路 4 1 の近傍に圧力検出手段 4 2 を設けることによりこの目的は達せられる。

【 0 1 1 9 】

第 1 の端子 4 8 及び第 2 の端子 4 9 は、気体貯蔵装置 2 6 の第 1 の電極端子 3 9 及び第 2 の電極端子 3 8 との電氣的な接触を保つようになされている。

【 0 1 2 0 】

切替部 4 6 は、第 1 の端子 4 8 及び第 2 の端子 4 9 と電導性の線で接続された切替手段である。

【 0 1 2 1 】

S 0 と S 1、S 3 と S 4 は同時に導通状態となり、切替信号 C 1 を変化させることにより、S 0 と S 2、S 3 と S 5 は同時に導通状態となる。切替信号 C 1 は、演算部 4 4 から送信される。S 1、S 4 側のスイッチが接続されている場合には、圧力電圧検出部 4 3 により第 1 極 1 と第 2 極 2 との間に発生する電圧が検出される。S 2、S 5 側のスイッチが接続されている場合には、第 1 の端子 4 8、第 2 の端子 4 9 に電流供給部 4 5 から所定の電流が供給される。

【 0 1 2 2 】

なお、電流の方向と大きさは、電流制御信号 C 2 により定められ、この値は演算部 4 4 で算出される。

【 0 1 2 3 】

気体貯蔵装置 2 6 の気体放出時の動作については、本発明に基づくガス圧調整装置の説明で述べたと同様にして、以下のようにして行われる。

【 0 1 2 4 】

気体貯蔵装置 2 6 の第 1 の電極端子 3 9 と第 2 の電極端子 3 8 との間に、貯蔵部 3 3 と気体出入口部 2 7 との圧力差に応じた電圧が発生し、接続線 3 6、接続線 3 7 を経由してマイクロスイッチ 3 1 の各々の接点に導かれる。ここで、気体出入口部 2 7 の圧力が所定の値以下に下がるとマイクロスイッチ 3 1 の接点は ON となり、発生電圧に基づき、第 2 極 2 及び第 1 極 1 に電流が流れ、イオン伝導体 3 にイオンが流れ、その結果として、気体貯蔵部 3 3 内のガスは、気体出入口部 2 7 に減圧されて流れ込む。十分にガスが気体出入口部 2 7 に充填すると、マイクロスイッチ 3 1 の接点は OFF となり、第 2 極 2、第 1 極 1 の電流は遮断され、その結果として、イオンの伝導は断たれ、気体貯蔵部 3 3 内のガスの気体出入口部 2 7 への流入は停止する。

【 0 1 2 5 】

ここで、マイクロスイッチ 3 1 の接点形式として、ヒステリシス特性、即ち、スイッチの ON / OFF の各々の状態に移行する圧力が異なるタイプのスイッチを使用すれば、所定の圧力変動の範囲内でゆっくりスイッチの ON / OFF を繰り返すことができるので、スイッチ接点の寿命を延ばせるという効果を得ることができる。

【 0 1 2 6 】

これによれば、気体出入口部 2 7 には一定圧力のガスが充填されているので、開口部から一定圧力のガスを取り出すことができる。また、この動作の過程においては、外部からの電力を全く必要としないので、信頼性の高い、保守が容易な気体貯蔵装置を提供できる。

【 0 1 2 7 】

次に、図 1 1 ~ 1 3 を参照のもと、気体貯蔵装置 2 6 の気体貯蔵時の動作について説明する。

【 0 1 2 8 】

気体貯蔵時においては、気体貯蔵装置 2 6 と気体貯蔵補助システム 4 0 の結合

動作により気体貯蔵を行うことができる。

【0129】

気体貯蔵装置26の接続線36、接続線37を一旦取り除くか、図示しない途中に設けたスイッチにより接続線の一方を切断した後、流路41と気体出入口部27の開口部、第1の端子48、第2の端子49と第1の電極端子39及び第2の電極端子38とを接続する。

【0130】

切替信号C1により切替部46は圧力検出動作側に切り替わり、圧力電圧検出部43により圧力電圧が検出される。ここで、第2極2における圧力は、圧力検出手段42からの出力P1として検出されるので、気体貯蔵部33の気体の圧力は、上記式(1)に代入することにより、P2として得られる。

【0131】

P2が、気体貯蔵部33の圧力壁32の耐圧より低い場合には、更に充填を行っても圧力壁32の破壊に至ることはないので、更にガスを充填することができる。また、ガスを貯蔵部33に移動させるためには、切替信号C1により切替部46を切替えて、電流供給動作となるようにして、気体放出時と逆方向の所定の電流を第2極2、第1極1に印加すればよい。

【0132】

電流の強度が大きくなるほど、ガスの移動量が大きくなるので、早く充填を行うことができが、過大な電流を流すとイオン伝導体3の破壊を招く恐れがあるので制限の範囲内の電流としなければならない。

【0133】

ここで、所定の電流とは、一定の電流を充填の全周期にわたって流してもよく、或いは、充填の進行に応じて、電流量を任意に制御することもできる。

【0134】

切替部46のスイッチを交互に切替えることにより、充填動作と貯蔵部33の圧力の監視を交互に行い、最終的に所定の圧力となるまで貯蔵部33におけるガスの圧力を高めることができる。

【0135】

これによれば、貯蔵部 33 に圧力センサーを設けることなく、貯蔵部 33 内の圧力を監視しながら安全にガスを充填できるので、貯蔵部 33 の機構を簡易にできるという効果がある。さらに、気体貯蔵補助システム 40 側には高圧状態となる部分がないので、気体貯蔵補助システム 40 自体の低価格化が可能となると同時に、一般の家庭で使用しても安全なものとなる。

## 【0136】

図 14 は、図 11 の気体貯蔵装置 26 に別の電気化学セルを設けた例を示したものである。なお、図 11 における符号と同一の番号で示されものは、同じ作用機能を有するので説明を省略する。

## 【0137】

第 3 極 21 は、気体出入口部 27 の開口部と接して設けられている。第 2 のイオン伝導体 23 は第 3 極 21 と第 4 極 22 との間に配置されている。第 3 の端子 50 は、第 3 極 21 と電氣的に接続され、第 4 の端子 51 は、第 4 極 22 と接続されている。なお、52 で表わされる矢印は、第 4 極 22 に液状物質又は気体状物質が供給されることを示している。

## 【0138】

以下に、図 14 に示す気体貯蔵装置の作用を説明する。

## 【0139】

図 14 に示した本発明に基づく気体貯蔵装置は、第 3 極 21 及び第 4 極 22 に特定の物質を供給すれば、第 3 極 21、イオン伝導体 23 及び第 4 極 22 の作用により、燃料電池としての作用を行うことができる。ここで、各々の電極膜に供給する物質に従い、第 3 極 21 は負極或いは正極としての作用を有し、第 4 極 22 は正極或いは負極としての作用を有する。例えば、第 3 極 21 に水素ガスを供給し、第 4 極 22 に空気（酸素含有ガス）又は酸素ガスを供給する場合においては、第 3 極 21 は負極となり、第 4 極 22 は正極となって、第 3 の端子 50 から負、第 4 の端子 51 から正の電圧を得ることができる。

## 【0140】

気体出入口部 27 に所定の圧力のガスを得るところまでの作用は、上述した通りである。



## 【0141】

第4の端子51に正電圧、第3の端子50に負電圧を印加して、第4極22に純水又は水蒸気を供給すれば、気体出入口部27に水素ガスを得ることができる。ここで、気体出入口部27にある水素ガスを加圧して気体貯蔵部33にガスを貯蔵する作用については上述した通りである。

## 【0142】

この装置は、小型にして、可搬性があり、水素ガス等のガスを自ら発生し、また、発電することができる装置であるので、野外での電力の使用、非常用電源装置として有用なものである。

## 【0143】

図15は、気体貯蔵装置26の状態を表示する表示手段53とを備える気体貯蔵装置26'を示す。ここで、前記状態とは、例えば、気体貯蔵部33における圧力、気体貯蔵部33のガスの充填状態、ガスの残量、或いはガスのイオン電離又はイオン結合を行う触媒が担持されてなる第1極1及び第2極2を有する前記電気化学セルが正常に機能している否か等である。

## 【0144】

上記式(1)で表されるNernstの式から、気体出入口部27の圧力が解れば、気体貯蔵部33の圧力を知ることができる。気体貯蔵装置26が動作しているときは、圧力検出手段28の動作により、気体出入口部27は所定の圧力に保たれているので、気体貯蔵部33の圧力を知ることができる。

## 【0145】

気体貯蔵部33の圧力は、同時に気体貯蔵部33内におけるガスの充填状態をも示す。即ち、気体貯蔵部33の圧力が減少するということは、充填されたガスの量が減少したことを意味するので、これにより充填状態や残量を知ることができる。

## 【0146】

また、装置の動作状態において、前記電気化学セルが正常に動作していれば、圧力検出手段28に設けられた、マイクロスイッチ31がON/OFFを繰り返すので、この動作を検知すれば、前記電気化学セルの動作が正常か否かを判定す

ることができる。

【0147】

表示手段53は、例えば、電圧計やLED等の発光素子である。接続線54は第2極2に接続され、接続線55は第1極1に接続されている。その途中に接続スイッチ56が設けられていて、表示手段53を使用するときのみ、プッシュボタン57を押すことで、回路が接続され、通常は表示手段53を電極膜から切り離す構成としてもよい。

【0148】

表示手段53が電圧計である場合には、電圧計の指示針が、マイクロスイッチ31のON/OFFに従って振れる。ONの時は、第1極1と第2極2は短絡されるので電圧計の指示針はゼロを指し、OFF時には、発生電圧、即ち、圧力差に応じた電圧を発生する。

【0149】

ここで、電圧計の内部抵抗は高いとはいえ、若干の電極間電流を常時流し続けるので、ごくわずかのガスが、気体貯蔵部33から流れ出すので、表示することを要求しない時は、表示手段53を回路から切り離すのが望ましい。表示手段53は、LED等の目視可能な検出手段であっても、聴覚に訴えるブザー等であってもよく、その動作点の設定は、抵抗分割によりLEDの発光開始電圧と気体貯蔵部33の圧力を調整することにより、又はブザーの巻線仕様の設定により、任意とすることができる。

【0150】

これによれば、外部電力を必要とすることなく、気体貯蔵装置26の状態を表示でき、再充填時期の目安や、残りのガスの量の検知や、気体貯蔵装置26の正常動作を確認できるという効果がある。

【0151】

図16は、気体貯蔵装置26において前記電気化学セルを複数個並べて配し、多段構造に形成した例を示す。

【0152】

高圧のガスが高圧側58に供給されている。低圧ガス側59より使用に供する

ガスはとりだせる。電気化学セル 6 0 ～ 6 5 は、各々の電気化学セルの間に空室 6 6 乃至 7 0 を設けて配置されている。ここで、各々の電気化学セルは、符号で示さないプロトン伝導体を 2 枚のガス拡散電極で挟み、ガス拡散電極のプロトン伝導体と接する面には触媒が担持されている。

## 【 0 1 5 3 】

各電気化学セルの各々の電極の制御方法は、先に説明した他の実施の形態と同様である。

## 【 0 1 5 4 】

これによれば、各々の電気化学セルの両側の差圧を一定の所定の値として、順次減圧動作を行うことにより、各々の電気化学セルの単体に加わる圧力差を小さくできることである。例えば、6 個の電気化学セルを設けた場合には、1 個の電気化学セルに加わる差圧を 2 0 気圧とすると、低圧側 5 9 が 1 気圧であるとした場合には、高圧側 5 8 の圧力は 1 2 1 気圧であってもよいこととなる。このような 1 2 0 気圧という高い圧力差にもかかわらず、電気化学セルの耐圧力は、2 0 気圧に耐えればよいこととなり、装置の設計が簡便になるという利点を有する。

## 【 0 1 5 5 】

図 1 6 に示す装置においては、各々の電気化学セルの間に、空室を設けたが、空室内の圧力を検出する機能を必要としない場合においては、かかる空室は、必ずしも必要ではない。各々の電気化学セルの間に前記空室を設けない場合の装置の概略断面図を図 1 7 に示す。

## 【 0 1 5 6 】

電気化学セル 7 1 ～ 7 6 の基本構造は、図 1 6 に示すものと同様であるが、ガス拡散電極が次の段のガス拡散電極と共用できるために少なくなりかつ電気化学セルの間に空室は設けられていない。

## 【 0 1 5 7 】

以下に、この装置における動作を説明する。

## 【 0 1 5 8 】

ガス拡散電極 7 7 の表面に担持された触媒 7 8 の作用により、供給された水素ガスは、電子とプロトンとに電離する。この電離したプロトンは、プロトン伝導

体 79 の作用により、プロトン伝導体中を移動し、ガス拡散電極 80 の表面に担持された触媒 81 の作用により、プロトンと電子が結合して再び水素ガスになり、ガスが通過するための多数の気孔が設けられたガス拡散電極 80 の内部を拡散する。

#### 【0159】

水素ガスは、濃度分布に従い、ガス拡散電極 80 を通過し、ガス拡散電極 80 の他の面上に担持された、触媒 82 の作用により再び、プロトンと電子とに電離する。電離したプロトンは、プロトン伝導体 83 の作用により移動してガス拡散電極 84 に達し、ガス拡散電極 84 の表面に担持された触媒 85 の作用により、再び水素ガスにガス拡散電極 84 の中で戻る。

#### 【0160】

このような過程を繰り返すことにより、順次減圧が行われる。ここにおいて、ガス拡散電極 80 とガス拡散電極 84 の間には、上述したように、電圧を検出するので、かかる発生電圧に応じて、例えば、両方の電極を導通させるなどして、ガス拡散電極 80 とガス拡散電極 84 とに電流を流せば、ガス拡散電極 80 とガス拡散電極 84 との間の圧力差を所定の値に保つことができ、ガス拡散電極とプロトン伝導体の耐圧力を程度のものとする事ができる。

#### 【0161】

本発明の実施の形態において、前記ガスとして水素ガスを用いる場合を例に挙げて説明したが、前記ガスとして酸素ガスを用いることも可能であり、この場合は、前記イオン伝導体として酸化ジルコニウム等を用いることが好ましい。

#### 【0162】

##### 【発明の効果】

本発明のガス圧調整装置、電気化学デバイス、気体貯蔵装置及びガス圧調整方法は、当該装置中に、機械的な可動部が存在しないため、小型で、寿命が長く、かつ静寂な装置とすることができる。

#### 【0163】

また、小型可搬とすることができるので、例えば個人が容易に持ち運べ、水素ガス等のガスを用いて駆動する種々の機器を容易に動作させ得るという効果を奏

することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施の形態によるガス圧調整装置の概略断面図である。

【図 2】

同、ガス圧調整装置の高圧容器側の圧力変化を示すグラフである。

【図 3】

本実施の形態に使用可能なフラーレン誘導体の一例であるポリ水酸化フラーレンの構造図である。

【図 4】

同、フラーレン誘導体の例を示す模式図である。

【図 5】

同、プロトン伝導帯において母体となるカーボンクラスターの種々の例を示す模式図である。

【図 6】

同、カーボンクラスターの他の例（部分フラーレン構造）を示す模式図である。

【図 7】

同、カーボンクラスターの他の例（ダイヤモンド構造）を示す模式図である。

【図 8】

同、カーボンクラスターの更に他の例（クラスター同士が結合しているもの）を示す模式図である。

【図 9】

同、プロトン伝導体の母体となるカーボンナノチューブ及びカーボンファイバーの概略図である。

【図 10】

本発明の実施の形態による電気化学デバイスの概略断面図である。

【図 11】

同、気体貯蔵装置の概略断面図である。

## 【図 1 2】

同、気体貯蔵装置に接続される出入口圧力検出手段の概略断面図である。

## 【図 1 3】

同、気体貯蔵装置及びこれに接続される気体貯蔵補助システムの概略断面図である。

## 【図 1 4】

同、気体貯蔵装置の他の例の概略断面図である。

## 【図 1 5】

同、気体貯蔵装置の他の例の概略断面図である。

## 【図 1 6】

同、電気化学セルが多段構造に形成されている気体貯蔵装置の概略断面図である。

## 【図 1 7】

同、電気化学セルが多段構造に形成されている気体貯蔵装置の他の例の概略断面図である。

## 【図 1 8】

従来例によるガスレギュレータの概略断面図である。

## 【符号の説明】

1…第1極、2…第2極、3、23…プロトン伝導体、4…電気化学セル、  
 5…高压容器、6…低压容器、7…真空ライン、8…真空ポンプ、  
 9…H<sub>2</sub>リザーバー、10…ガスフローメーター、  
 11、12…リード導入端子、13、14、15、16、17…バルブ、  
 18…減圧部、19…水素ガス貯蔵部、20…ガス消費部、21…第3極、  
 22…第4極、24…圧力センサー、25…H<sub>2</sub>供給タンク、  
 26…気体貯蔵装置、27…気体出入口部、28…出入口圧力検出手段、  
 29…ダイヤフラム、30…閉空間、31…マイクロスイッチ、  
 32…圧力壁、33…気体貯蔵部、34、35…引出し線、  
 36、37…接続線、38、39…電極端子、40…気体貯蔵補助システム、  
 41…流路、42…圧力検出手段、43…圧力電圧検出手段、44…演算手段、

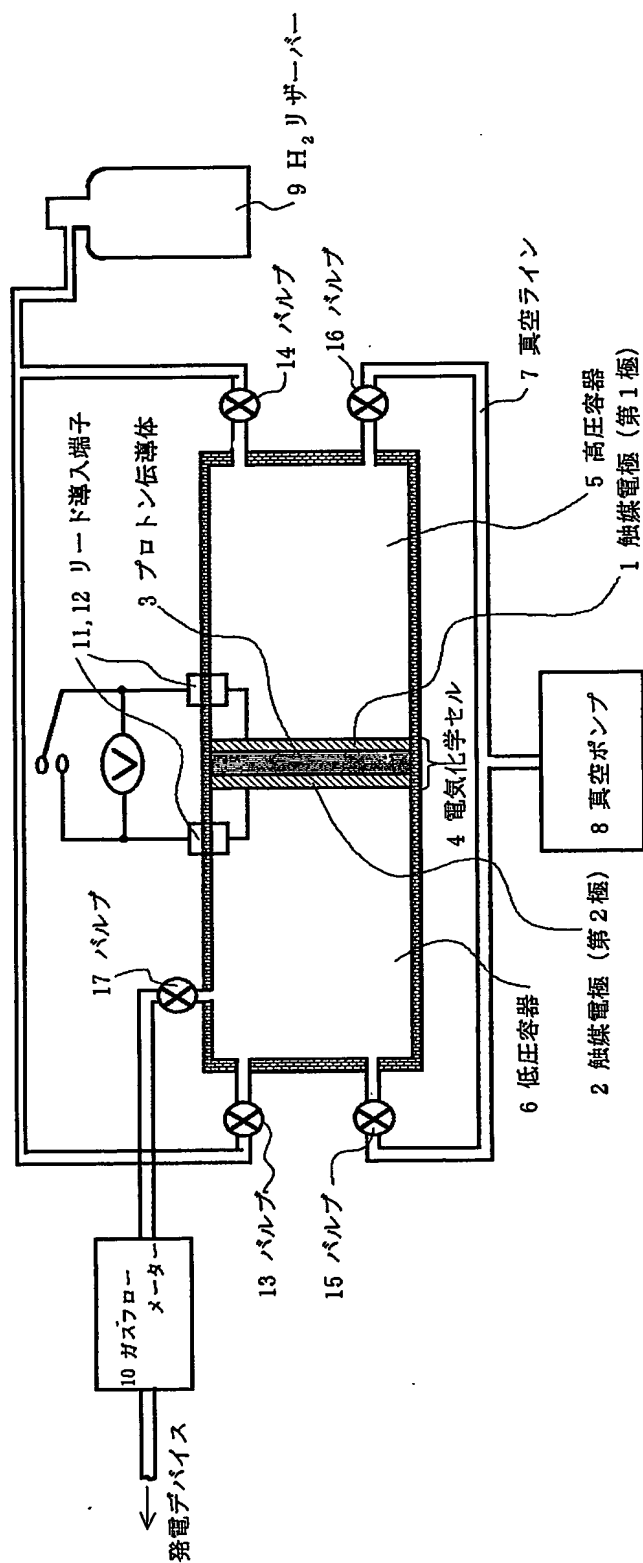
特 2 0 0 2 - 3 7 3 7 9 8

4 5 … 電 流 供 給 部、 4 6 … 切 替 部

【書類名】

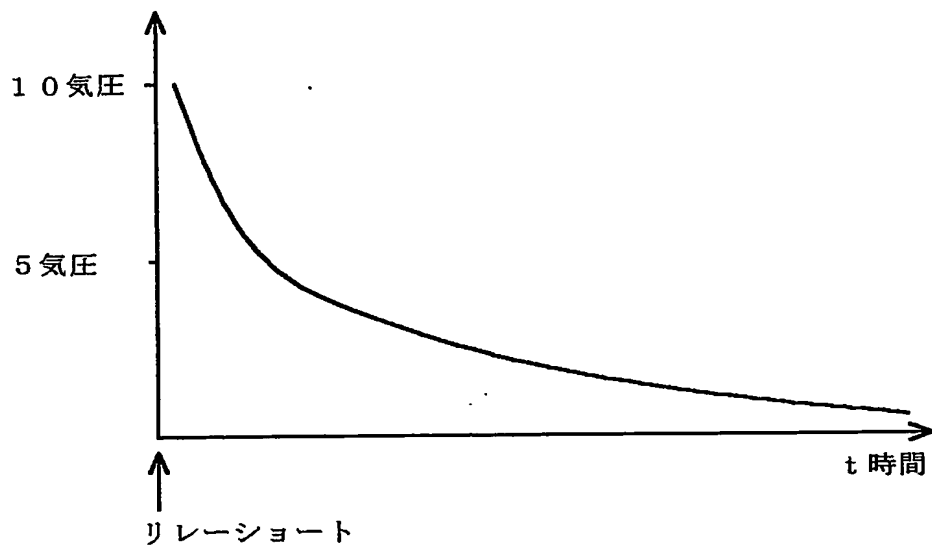
図面

【図 1】

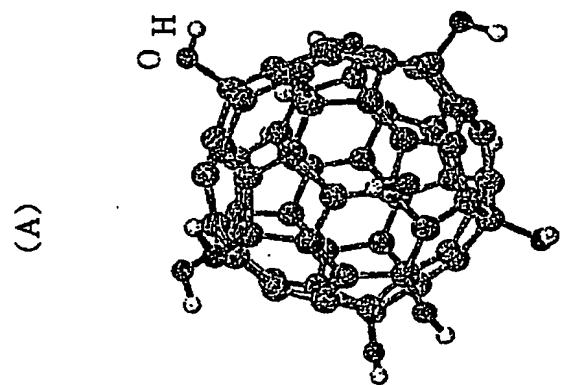
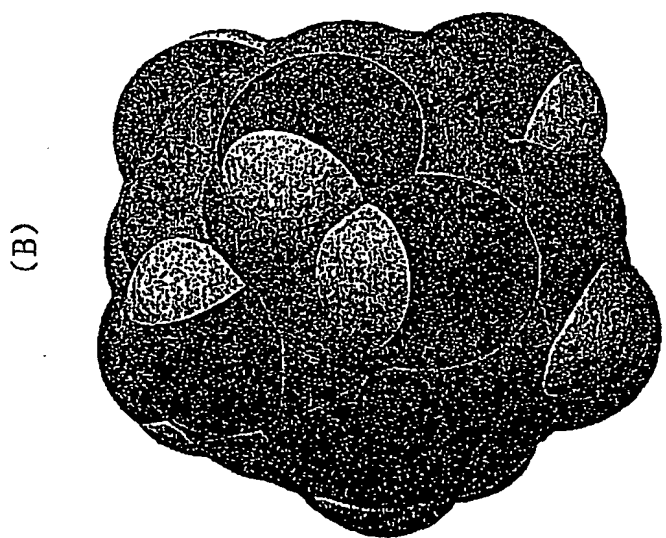




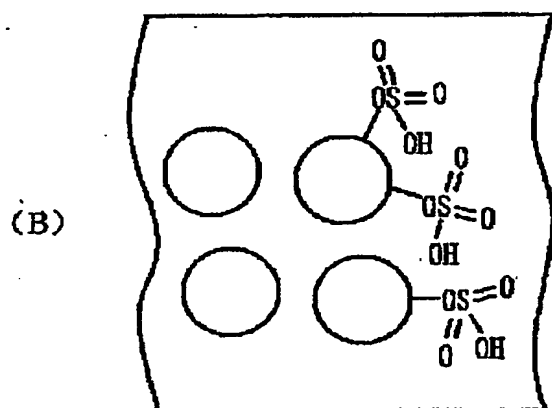
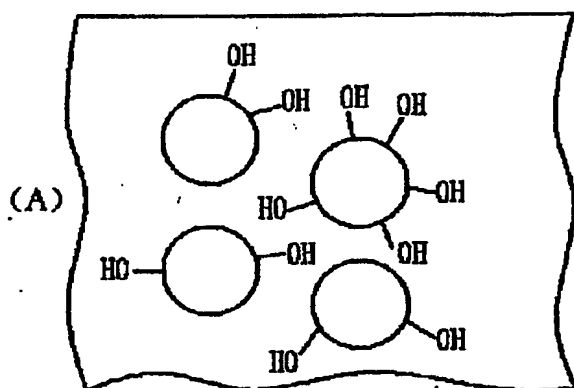
【図2】



【図3】

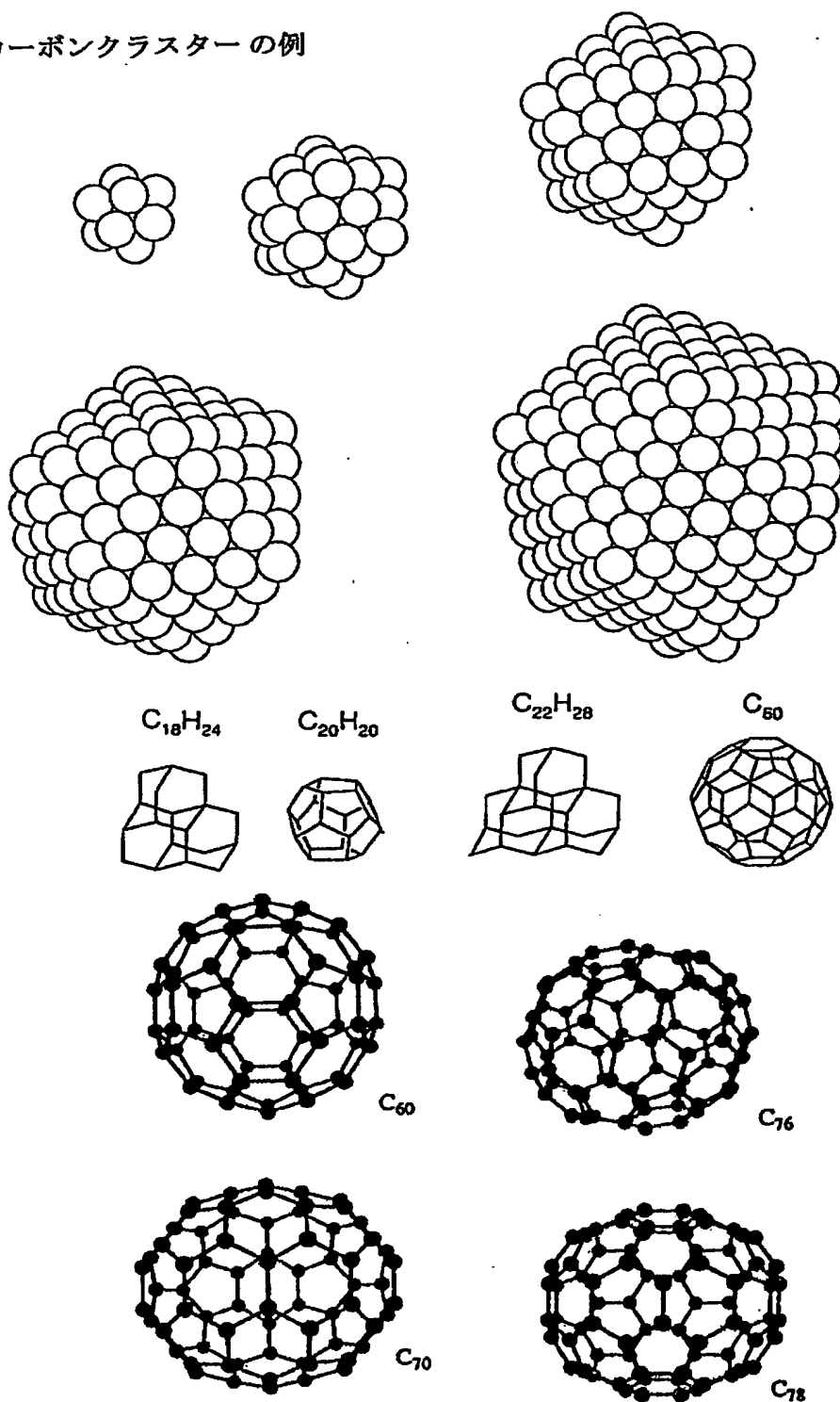


【図4】



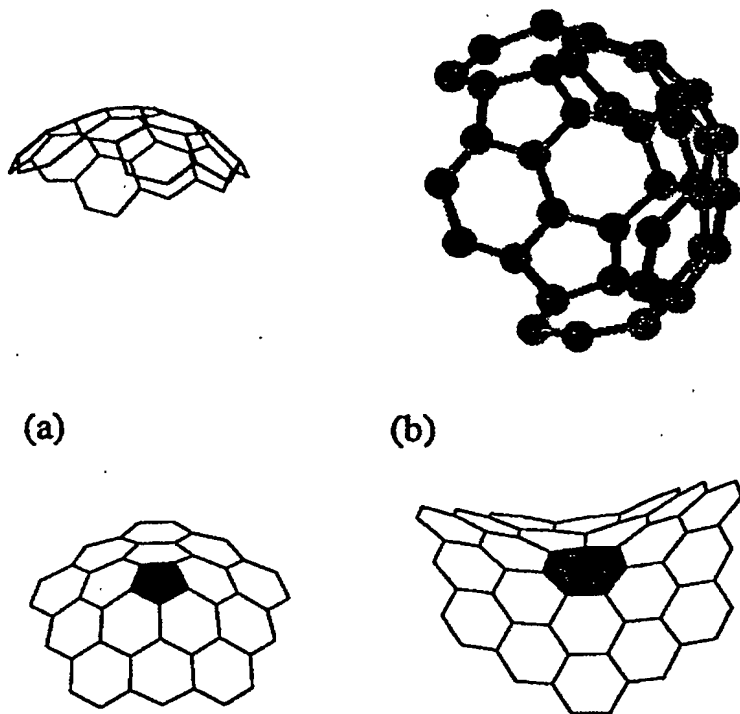
【図5】

カーボンクラスターの例



【図6】

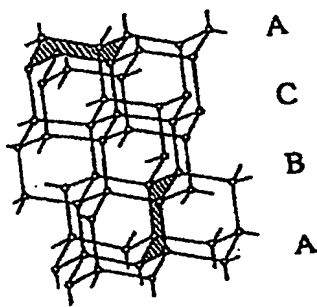
カーボンクラスターの例：部分フラーレン構造のもの



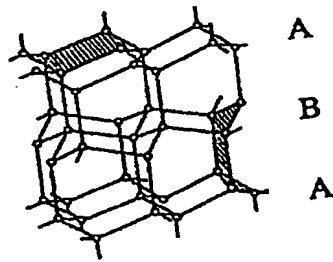
注) 黒くつぶした部分は5員環  
又は7員環を示す。

【図7】

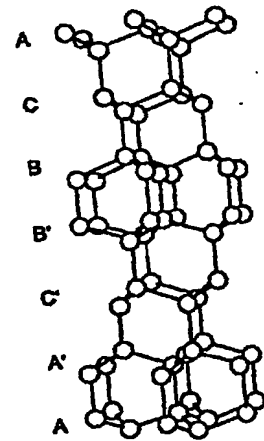
カーボンクラスターの例：ダイヤモンド構造のもの



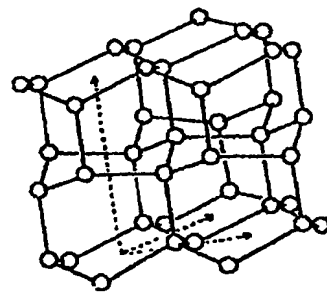
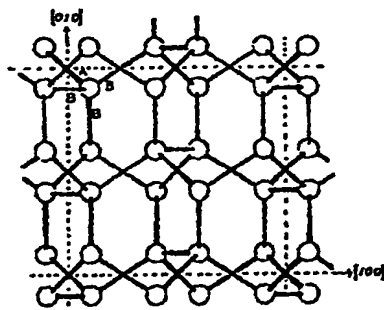
立方晶ダイヤモンド



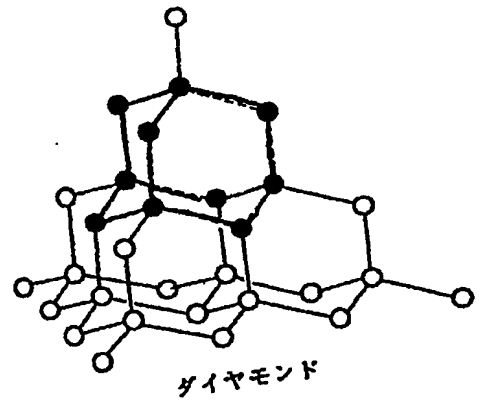
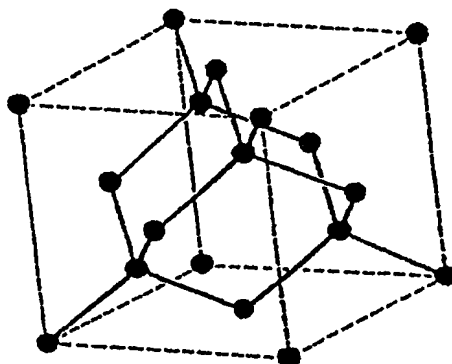
六方晶ダイヤモンド



6H型ダイヤモンド



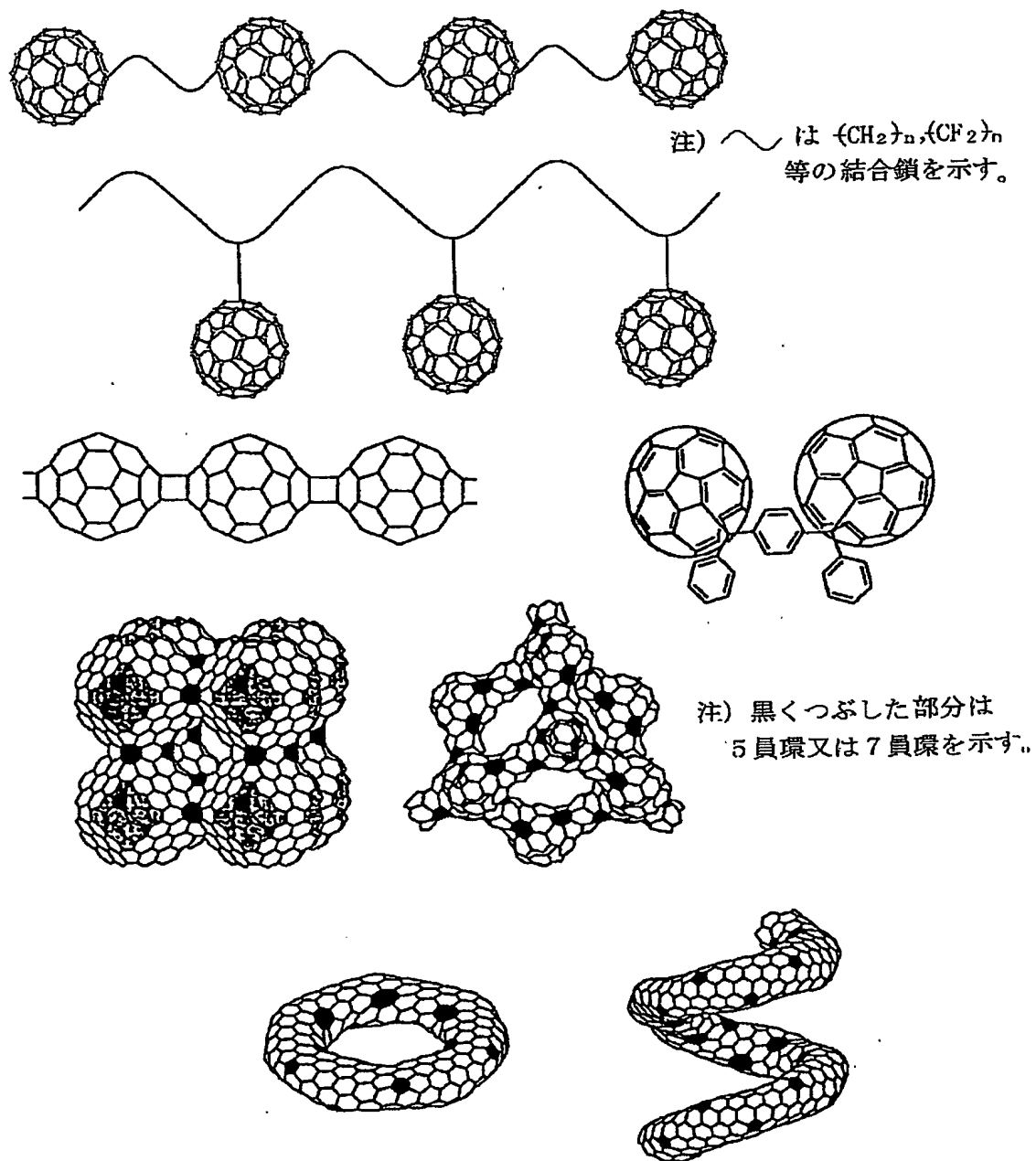
六方晶ダイヤモンド



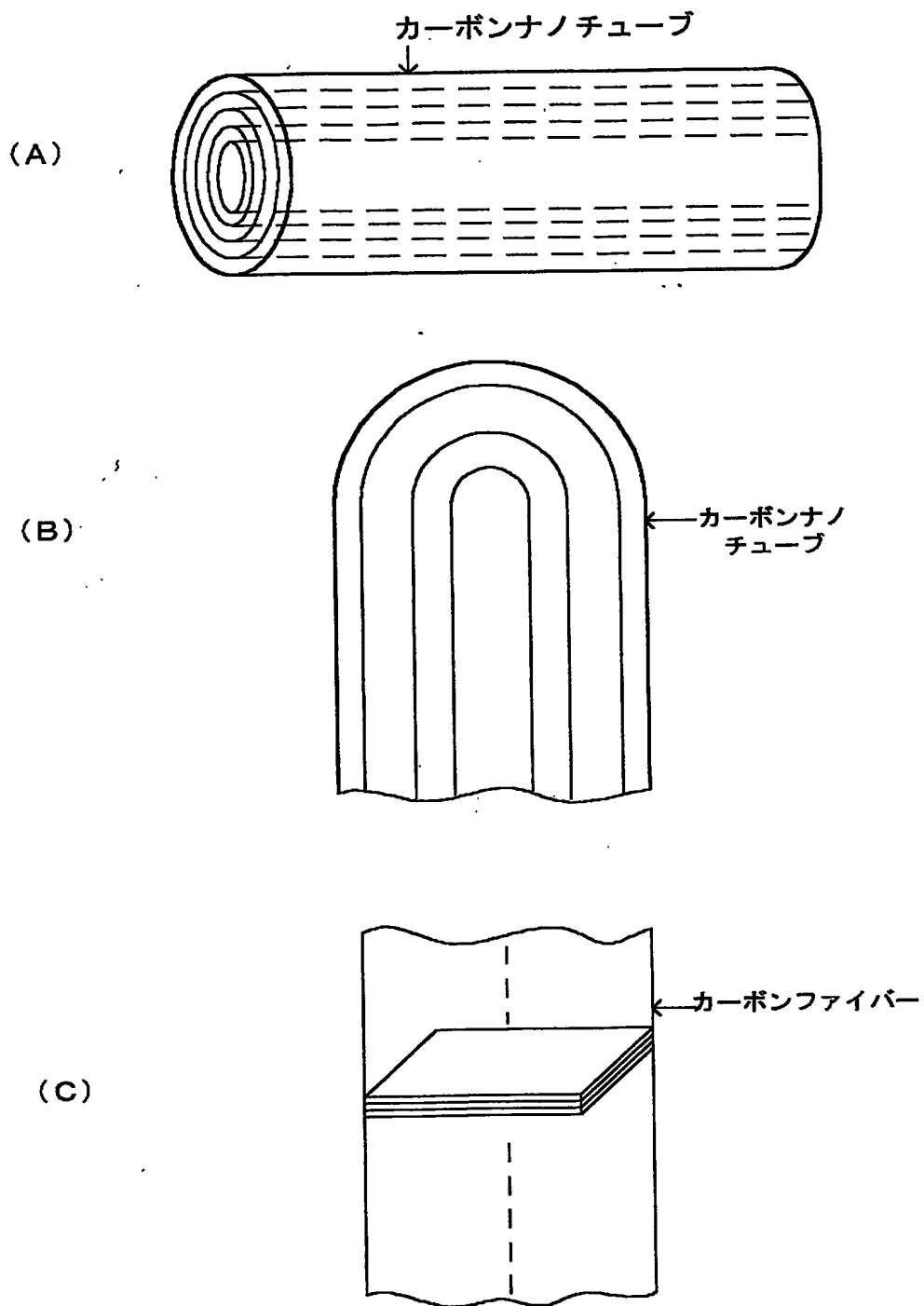
ダイヤモンド

【図 8】

カーボンクラスターの例：クラスター同士が結合したもの

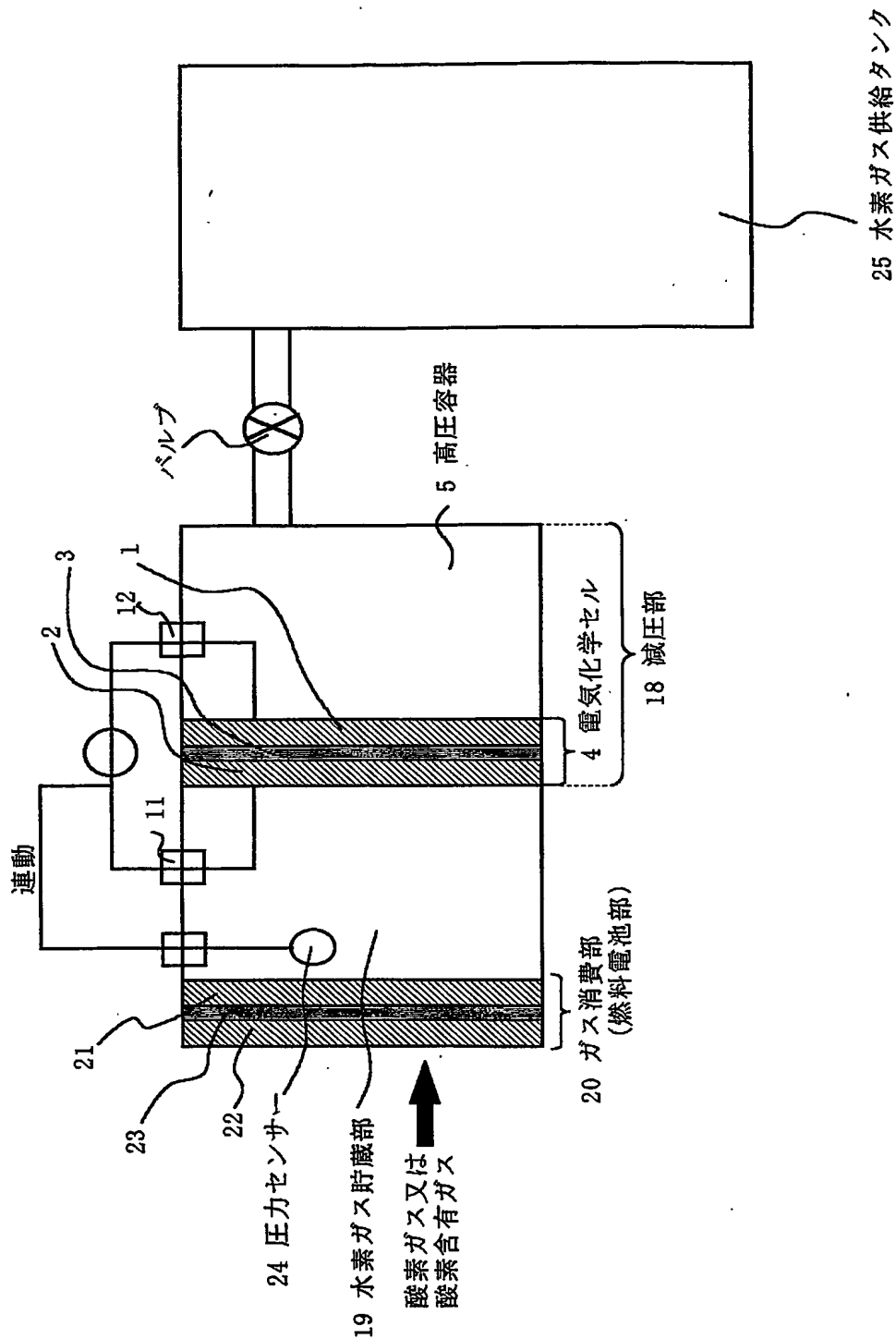


【図9】

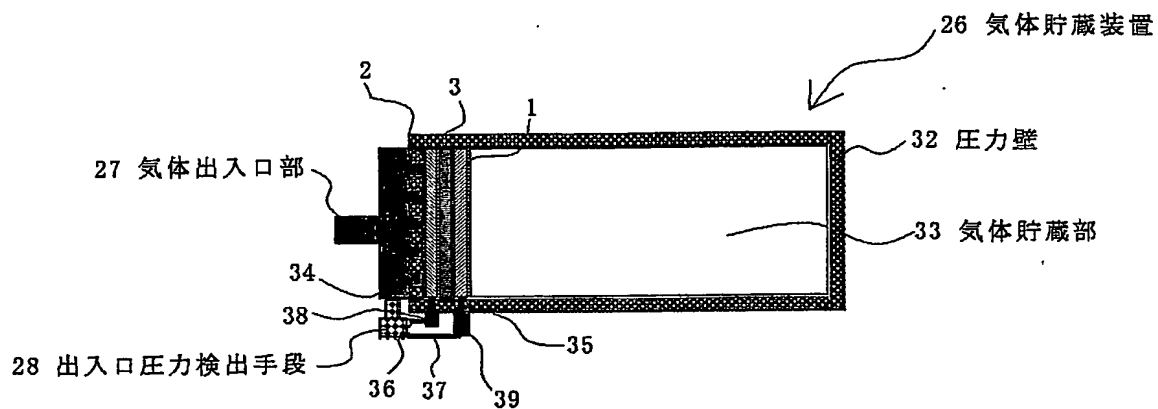




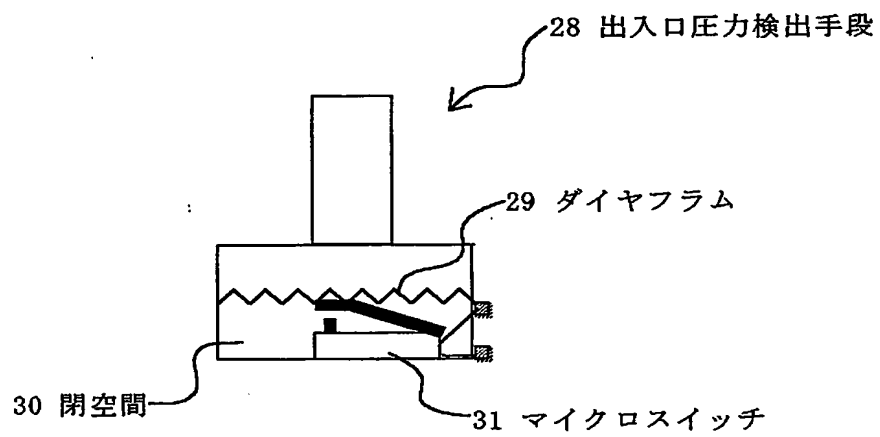
【図10】



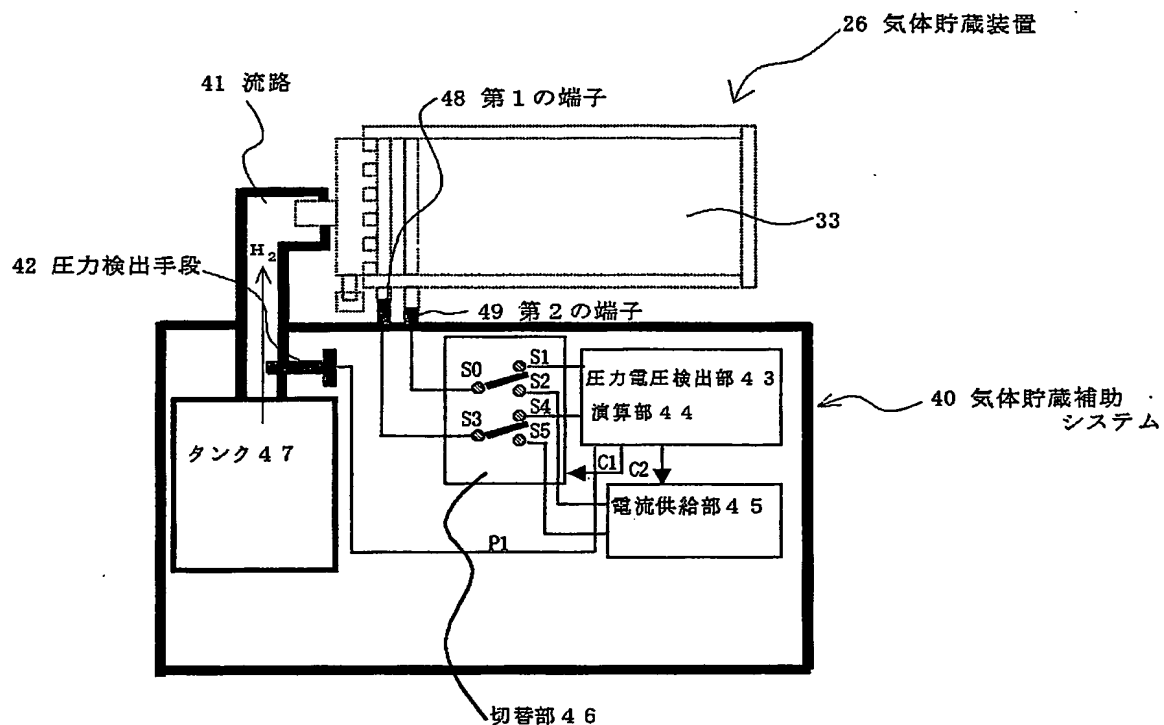
【図 11】



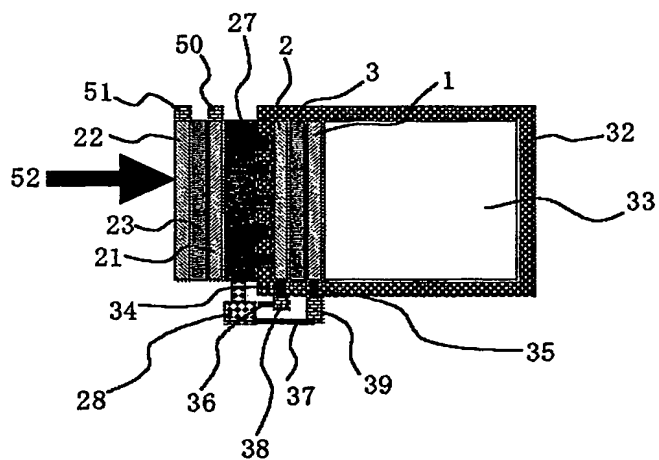
【図 12】



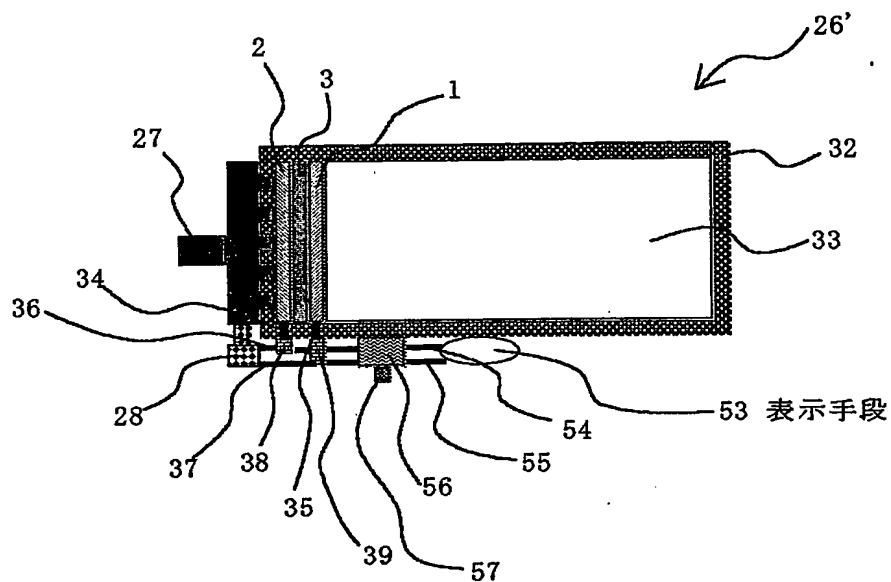
【図 13】



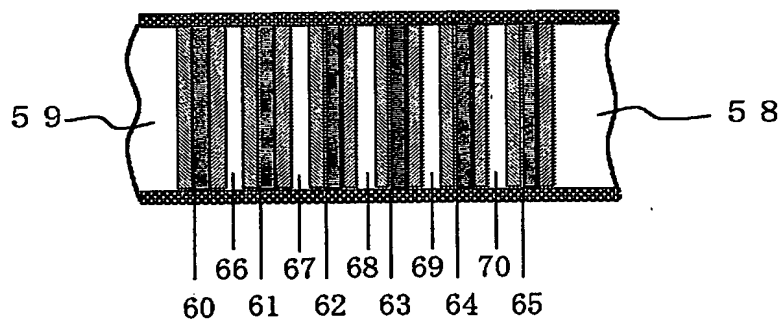
【図 14】



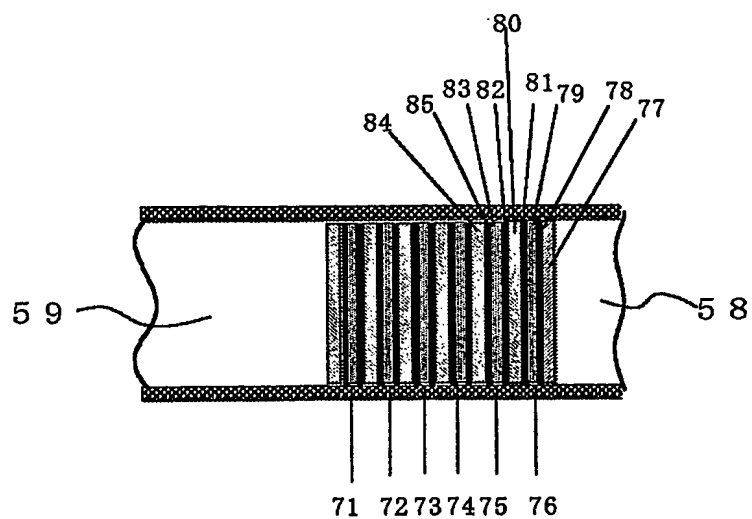
【図15】



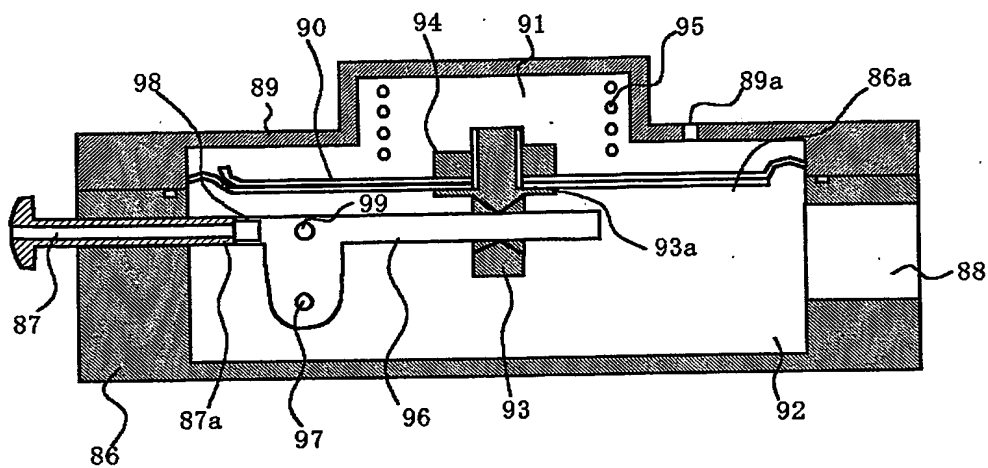
【図16】



【図17】



【図18】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小型で、寿命が長く、かつ静寂なガス圧調整装置、電気化学デバイス、気体貯蔵装置及びガス圧調整方法を提供すること。

【解決手段】 ガスをイオンに分解する第1極、前記第1極で発生した前記イオンを再びガスに転化する第2極、及びこれらの両極間に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学セルと、この電気化学セルの一方の側に配された高圧容器とを有するガス圧調整装置。第1極でガスをイオンに分解する分解工程と、分解された前記イオンを、前記第1極と第2極との間に挟持されたイオン伝導体を通して前記第2極側に伝導する伝導工程と、伝導された前記イオンを前記第2極にて再びガスに転化する転化工程とを有するガス圧調整方法。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-373798
受付番号	50201959167
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月 6日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000002185

【住所又は居所】

東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】

ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100076059

【住所又は居所】

東京都立川市柴崎町2-4-11 FINEビル

【氏名又は名称】

逢坂 宏

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002185]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名

ソニー株式会社